

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-320788

(43) 公開日 平成7年(1995)12月8日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F-I	技術表示箇所
H 0 1 M	10/40	Z		
	4/02	D		
	10/38			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-129551

(22) 出願日 平成6年(1994)5月18日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 阪田 匡

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 岡本 修

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

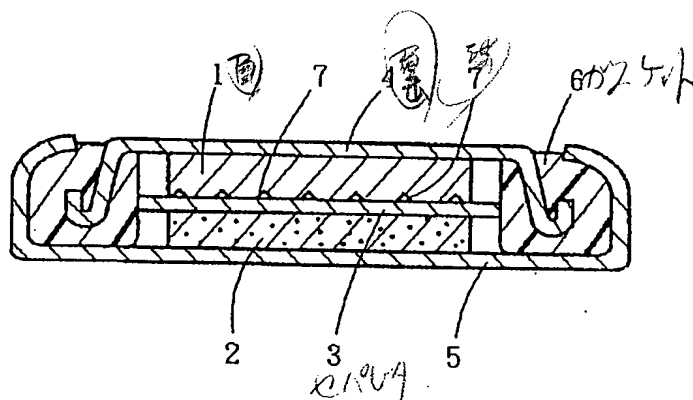
(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生産性に優れ、かつ充放電に伴う負極の反りを抑制して、充放電特性の優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 リチウム-アルミニウム合金などのリチウム合金からなる負極1のセパレータ3と対向する側の面に、深さが負極1の厚みの1.0%以上で、かつ幅が深さの115~240%である溝7を設ける。上記負極1の溝7は、あらかじめアルミニウム的一方の面に溝を設けておき、このアルミニウムの溝を設けた面とリチウムとを重ね合わせて電気化学的にリチウムとアルミニウムとを合金化させることによって、容易に形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム合金からなる負極 1 と、正極 2 と、上記負極 1 と正極 2 との間に配置するセパレータ 3 と、有機溶媒系の電解液を有するリチウム二次電池において、負極 1 のセパレータ 3 と対向する側の面に、深さ  $d$  が負極 1 の厚みの 10% 以上で、かつ幅  $w$  が深さ  $d$  の 115~240% である溝 7 を設けたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 負極 1 のリチウム合金が、リチウム-アルミニウム合金である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 負極 1 のリチウム合金がリチウム-アルミニウム合金であって、あらかじめアルミニウムの一方の面に溝を設けておき、このアルミニウムの溝を設けた面とリチウムとを重ね合わせて電気化学的にリチウムとアルミニウムとを合金化させ、負極 1 のセパレータ 3 と対向する側の面に、深さ  $d$  が負極 1 の厚みの 10% 以上で、かつ幅  $w$  が深さ  $d$  の 115~240% である溝 7 を形成することを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上に利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、さらに詳しくは、充放電に伴う負極の反りを抑制し、充放電特性を向上させたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、リチウム合金を負極に用いるリチウム二次電池では、充放電に伴い負極に反りが発生し、負極の割れや微粉化が生じて、充放電特性が低下するという問題があった。

【0003】 すなわち、負極のリチウム合金は、放電によってリチウムが抜け出ていくと（リチウム合金のセパレータと対向する側の部分からリチウムが抜け出ていく）、リチウム合金のセパレータと対向する側の部分に体積収縮が生じて、該部分が径方向に収縮する。その結果、負極のリチウム合金に負極側を頂点とする三日月状の反りが発生する。

【0004】 そして、充電によってリチウムがリチウム合金中に戻ってくると上記の反りが解消されるが、上記のような負極の反りとその解消が充放電によって繰り返されると、負極を構成するリチウム合金の割れや微粉化が促進され、その割れた部分や微粉化した部分は集電ができなくなるため、充放電に利用できなくなり、充放電特性が低下する。

【0005】 そこで、上記のような充放電に伴う負極の反りを防止するため、負極のセパレータと対向する側の面に、幅が深さより狭くなるように設定した溝を設けることが提案されている（実開平 2-119354 号公報）。

【0006】 この実開平 2-119354 号公報に提案の溝は、溝部分の反応が生じると、溝の体積に変化が生じて負極の膨張・収縮を溝の体積で吸収することができなくなり、そのため、負極に反りが発生するのを抑制することができなくなるという観点から、溝部分の反応を防止するという理由で、溝の幅を深さより狭くなるようにしているが、このような幅の方が深さより狭い溝を溝形成用金型の押圧によって負極に形成することは、非常に困難であり、生産性が悪いという問題がある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように、従来のリチウム二次電池では、充放電に伴い負極に反りが発生し、その結果、負極に割れや微粉化が生じ、充放電特性が低下するという問題があり、また、それを解決するための負極表面への溝の形成が、溝の幅が狭く、深さが深いために、非常に困難であって、生産性が悪いという問題があった。

【0008】 したがって、本発明は、上記のような従来のリチウム二次電池が持っていた問題点を解決し、生産性に優れ、かつ充放電に伴う負極の反りを抑制して、充放電特性の優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リチウム合金からなる負極のセパレータと対向する側の面に、深さが負極の厚みの 10% 以上で、かつ幅が深さの 115~240% である溝を設けることによって、上記目的を達成したものである。

【0010】 すなわち、上記のように負極のセパレータと対向する側の面に、幅の方が深さより広い溝を設けておくと、放電により負極のリチウム合金からリチウムが抜け出ていったときに、残った母材の溝のところにクラックが生じ、負極のセパレータと対向する側の部分に径方向への収縮力が働かなくなり、反りの発生が抑制されるようになる。なお、上記のようなクラックの発生は、溝を設ける際に溝の周囲の母材内部に結晶構造のひずみが生じたことに起因するものと考えられ、クラックは溝の底部だけでなく、溝の開口部の角部や溝の壁面部にも発生する。

【0011】 そして、溝の幅が深さより広いので、溝形成用の金型をプレスで押圧することにより容易に溝を形成することができる。

【0012】 上記溝の深さは、負極の厚みの 10% 以上を必要とするが、これは溝の深さが負極の厚みの 10% より小さい場合は、上記のクラックが生じにくく、したがって、充放電に伴う負極の反りを十分に抑制することができないからである。

【0013】 上記溝の深さは、反りの発生を抑制するという観点からは深い方が適しているが、あまりにも深くなりすぎると、上記クラックが負極の裏面にまで達し、

充分に集電をとることができなくなって、充放電特性が低下するようになるので、負極の厚みの40%以下であることが好ましい。

【0014】そして、溝の幅は深さの115~240%であることを必要とするが、これは溝の幅が上記範囲より狭い場合は溝の形成が困難になり、溝の幅が上記範囲より広くなると溝部分の体積が大きくなりすぎて、電池の内容積を有効に利用することができなくなって、充放電容量の低下などが生じるからである。

【0015】上記溝を負極のセパレータと対向する側の面に設けるのは、放電反応がセパレータと対向する側の部分から進行して、該部分に体積収縮が生じ反りが発生することになるので、上記溝をセパレータと対向する側の面に設けておくことによって、該溝により母材にクラックを生じさせ、反りの発生を抑制するためである。

【0016】上記溝の形成は、合金化後のリチウム合金化に対して行ってもよいことはもちろんであるが、リチウム合金は硬いので、リチウム合金がリチウム-アルミニウム合金であって、リチウムとアルミニウムとを電気化学的に合金化させる場合、あらかじめアルミニウムに溝を形成しておくのが好ましい。

【0017】すなわち、アルミニウムの方がリチウム-アルミニウム合金より軟らかく、リチウム-アルミニウム合金に対して溝を形成するよりも、アルミニウムに対して溝を形成する方が容易であり、またリチウムとアルミニウムとを重ね合わせて両者を電気化学的に合金化させるときは、リチウムが電解液に溶出してリチウムイオンとなり、そのリチウムイオンが母材のアルミニウム中に侵入していった合金化するので、合金化前にアルミニウムに形成しておいた溝に基づいて合金化後のリチウム-アルミニウム合金の表面に、溝が形成されることになるからである。

【0018】上記のようにして形成された合金化後のリチウム-アルミニウム合金の溝は、合金化前のアルミニウムに形成しておいた溝の形状をほぼ維持しているが、合金化時の膨張により深さが若干深くなり、幅が若干狭くなる。

【0019】それ故、合金化後のリチウム-アルミニウム合金からなる負極の表面に、深さが負極の厚みの10%以上で、かつ幅が深さの115~240%である溝を設けるには、合金化前のアルミニウムに深さが負極の厚みの5%以上で、かつ幅が深さの115~320%である溝を形成しておくのが適している。

【0020】負極をリチウム-アルミニウム合金で構成する場合、リチウム-アルミニウム合金中のリチウム含量はリチウムが10~60原子%が好ましく、充放電に伴う負極の反りはリチウム含量が20~40原子%のときに生じやすいので、本発明はリチウム含量が20~40原子%のリチウム-アルミニウム合金を負極に用いる場合に適用することにより、その効果が特に顕著に発現

する。

【0021】ただし、負極のリチウム合金の母材となる金属は、上記アルミニウムに限られることなく、たとえば鉛、インジウム、錫、ビスマスなどであってもよい。

【0022】正極には、たとえば二酸化マンガンをはじめ、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{NiPS}_3$ 、 $\text{FePS}_3$ 、 $\text{NbSe}_3$ などの金属のカルコゲン化合物、酸化物、硫化物、リン・イオウ化合物、セレン化合物などを活物質とするものが用いられる。

【0023】電解液として、たとえばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジオキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの有機溶媒の単独または2種以上の混合溶媒に、たとえば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などの電解質を単独または2種以上溶解させたものが用いられる。

【0024】セパレータとしては、たとえばポリオレフィン系樹脂製の微孔性フィルムや不織布を単独で使用するか、あるいはそれらを組み合わせたものが使用される。

【0025】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例に例示のものにのみ限られることはない。

【0026】実施例1

厚さ200 $\mu\text{m}$ で直径16mmの円板状のアルミニウムに、深さ40 $\mu\text{m}$ 、幅110 $\mu\text{m}$ の断面三角形状の溝を、その中心間距離5.00 $\mu\text{m}$ でゴバン(碁盤)目状に形成し、このアルミニウムの溝を設けた面に、厚さ100 $\mu\text{m}$ で直径16mmの円板状のリチウムを重ね合わせ、それを負極缶に挿入した。

【0027】上記リチウムとアルミニウムとの挿入にあたっては、アルミニウムが負極缶の缶底内面に接触するようにし、また、その挿入に先立って、負極缶の周辺折り返し部にはポリプロピレン製の環状ガスケットを嵌合しておいた。

【0028】つぎに、上記リチウム上にセパレータを載置し、電解液を注入し、その上に正極を配置した。

【0029】上記セパレータは微孔性ポリプロピレンフィルムを中央にしてその両面にポリプロピレン不織布を配置した三層構造のものからなり、電解液はプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解させたものである。

【0030】上記の正極は、二酸化マンガと導電材としての鱗片状黒鉛と結着材としてのポリテトラフルオロエチレンを重量比で100:10:1の割合で混合して調製した正極合剤を、厚さ0.3mm、直径16mmに加圧成形したものである。

【0031】つぎに、正極缶をその上からかぶせ、正極缶の開口端部を内方に締め付けて電池を組み立てた。

【0032】電池は高さ1.6mm、外径20mmのボタン形リチウム二次電池であり、その構造は図1に示すとおりである。ただし、図1は上記組立後の電池をその組立時とは上下を反転させた状態で示している。

【0033】図1において、1は負極、2は正極、3はセパレータ、4は負極缶、5は正極缶、6は環状ガスケット、7は負極1のセパレータ3と対向する側の面に設けた溝である。この溝7は、あらかじめアルミニウムに形成しておいた溝に基づき、リチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化により、負極1のリチウム-アルミニウム合金のセパレータ3と対向する側の面に形成されるようになったものであり、この溝7の深さは50μmで、幅は100μmである。

【0034】負極1は上記のように負極缶4内に挿入したリチウムとアルミニウムとを電池内で電解液の存在下に電気化学的に合金化させたものであり、この負極1の作製にあたっては、上記したように、あらかじめアルミニウムに溝を形成しておいた。そして、負極1のリチウム-アルミニウム合金中におけるリチウム含量は25原子%である。

【0035】図2は、この負極1に設けた溝7の負極1中における位置を模式的に示す図であり、溝7は負極1のセパレータ3と対向する側の面にゴバン（基盤）目状に設けられていて、その間隔は中心間距離で500μmである。

【0036】図3は、負極1に設けた溝7の拡大断面図であり、本発明において、この溝7は深さdが負極1の厚みの10%以上で、幅wが深さdの115~240%にされる。ただし、本実施例1では、負極1の厚みは300μmであり、溝7の深さは50μmであって、この溝7の深さは負極1の厚みの16.7%になる。また、溝7の幅は100μmであって、これは深さの200%になる。

【0037】正極2は前記のように二酸化マンガを活性物質とする正極合剤を加圧成形したものからなり、セパレータ3は微孔性ポリプロピレンフィルムとポリプロピレン不織布を併用した三層構造のものである。そして、負極缶4、正極缶5ともステンレス鋼製で、環状ガスケット6はポリプロピレン製である。

【0038】実施例2

負極の溝を深さ30μm、幅70μmにした以外は、実施例1と同様にしてボタン形のリチウム二次電池を製造した。

【0039】この実施例2における溝の深さは負極の厚みの10%に相当し、溝の幅は深さの233.3%に相当する。

【0040】実施例3

負極の溝を深さ100μm、幅115μmにした以外は、実施例1と同様にしてボタン形のリチウム二次電池を製造した。

【0041】この実施例3における溝の深さは負極の厚みの33.3%に相当し、溝の幅は深さの115%に相当する。

【0042】比較例1

負極の溝を深さ25μm、幅50μmにした以外は、実施例1と同様にしてボタン形のリチウム二次電池を製造した。

【0043】この比較例1における溝の深さは負極の厚みの8.3%に相当し、溝の幅は深さの200%に相当する。

【0044】比較例2

負極の溝を深さ100μm、幅100μmにした以外は、実施例1と同様にしてボタン形のリチウム二次電池を製造した。

【0045】この比較例2における溝の深さは負極の厚みの33.3%に相当し、溝の幅は深さの100%に相当する。

【0046】比較例3

負極の溝を深さ100μm、幅250μmにした以外は、実施例1と同様にしてボタン形のリチウム二次電池を製造した。

【0047】この比較例3における溝の深さは負極の厚みの33.3%に相当し、溝の幅は深さの250%に相当する。

【0048】上記実施例1~3および比較例1~3の電池を、3.25Vで14時間充電、1.5kΩで10時間放電という充放電条件下で、充放電させ、放電容量が第1回目の放電容量の7割以上を保ち得るサイクル数を調べた。その結果を表1に示す。

【0049】また、上記実施例1~3および比較例1~3における溝の形成性を調べた結果についても表1に示す。溝の形成性は、リチウムとの合金化前のアルミニウムに溝を形成する際の形成性を調べたものであり、溝形成用の金型をアルミニウムに押し込んで溝形成を行った時に金型とアルミニウムとを300gの力で引張りアルミニウムが金型から分離できるか否かを調べたものである。その評価基準は次の通りである。

【0050】評価基準：

○：3000回溝形成を行っても金型とアルミニウムが分離できる。

×：溝形成を3000回行う前に金型とアルミニウムが分離できなくなる。

【0051】表1には、溝の深さおよび溝の幅について

も示しているが、各実施例および比較例の溝の深さの欄におけるカッコ（括弧）内の数値と％は溝の深さの負極の厚みに対する比率（百分率）を示すものであり、溝の幅の欄におけるカッコ内の数値と％は溝の幅の深さに対\*

\*する比率（百分率）を示すものである。

【0052】

【表1】

	溝の深さ ( $\mu\text{m}$ )	溝の幅 ( $\mu\text{m}$ )	溝の形成性	充放電サイクル数
実施例1	50 (16.7%)	100 (200%)	○	41回
実施例2	30 (10%)	70 (233.3%)	○	40回
実施例3	100 (33.3%)	115 (115%)	○	42回
比較例1	25 (8.3%)	50 (200%)	○	30回
比較例2	100 (33.3%)	100 (100%)	×	42回
比較例3	100 (33.3%)	250 (250%)	○	35回

【0053】表1に示すように、本発明の実施例1～3は、溝の形成性が良好であり、かつ充放電サイクル数が多く、充放電特性が優れていた。

【0054】これに対し、比較例1は、充放電サイクル数が30回と少なかった。これは、比較例1では溝の深さが充分でないために負極の反りを十分に抑制することができず、そのため、負極に割れや微粉化が生じて、充放電サイクル数が少なくなったものと考えられる。

【0055】また、比較例2は充放電サイクル数は多いものの、溝の形成性が悪かった。この比較例2と実施例3とを比較すると、幅が深さに対して15%異なるだけであるが、実施例3では溝の形成を3000回繰り返しても金型とアルミニウムとが分離できたのに対し、溝の幅がわずかに15%小さい比較例2ではたった1回の溝形成で金型とアルミニウムとが分離できなくなり、溝の形成性が非常に悪かった。

【0056】また、溝の幅が大きい比較例3も充放電サイクル数が35回と少なかった。これは、この比較例3では溝の幅が広すぎ、溝部面積が大きいため、反応が不均一になり、その結果、充放電特性が低下したものと思われる。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、負極のセバレータと対向する側の面に、深さが負極の厚みの10%以上で、かつ幅が深さの115～240%である溝を設けることによって、生産性が優れ、かつ充放電特性が優れたリチウム二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の一実施例を示す断面図である。

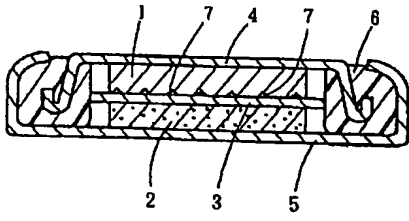
【図2】負極のセバレータに対向する側の面に設けた溝の負極内における位置を模式的に示す図である。

【図3】負極のセバレータに対向する側の面に設けた溝の拡大断面図である。

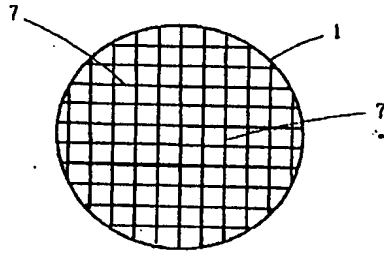
【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セバレータ
- 7 溝
- d 深さ
- w 幅

【図1】



【図2】



【図3】

